



6. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

В последнее время в связи с развитием водородной энергетики, а также повсеместным распространением топливных ячеек, непосредственно преобразующих химическую энергию сгорания реагентов (например, метана или метанола) в электрическую энергию, огромную роль начинают играть материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Одна из важных проблем, решение которой связано с развитием новых источников энергии, заключается в создании асимметричных кислород - проводящих мембран на основе кобальтитов, галлатов и др. Концепция создания такой мембраны заключается в нанесении на газопроницаемую механически прочную пористую подложку газоплотного пленочного покрытия, «химически» разделяющего поток газов и дающего чистый кислород.

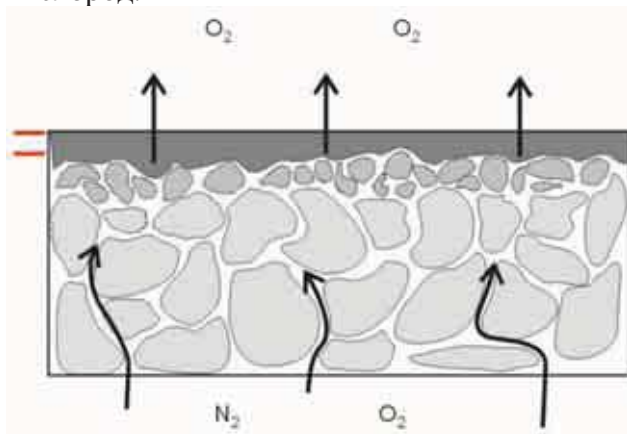
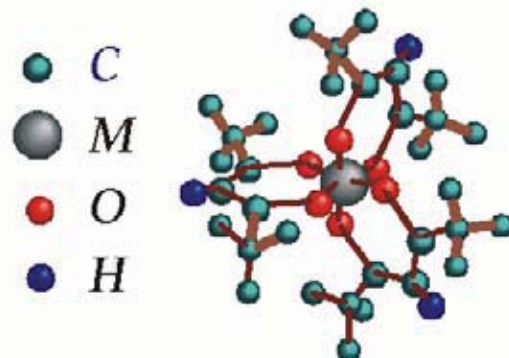


Схема асимметричной мембраны

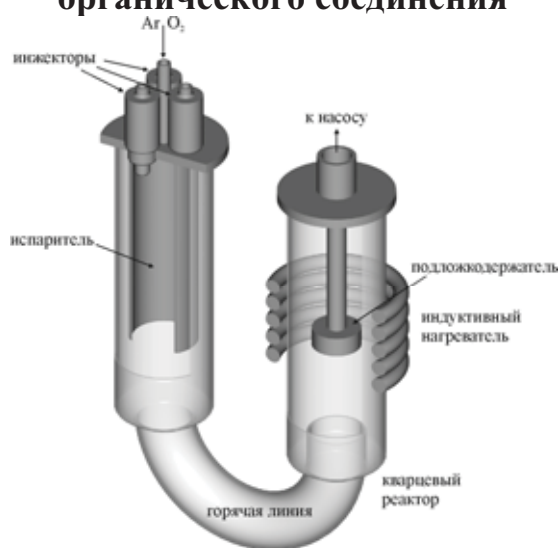
Для создания и эксплуатации такой мембраны требуются высокие уровни ионной и электронной (дырочной) проводимости в материале, химическая устойчивость смешанного проводника в рабочих газовых атмосферах и градиенте p_{O_2} , высокая плотность ион-проводящего слоя, высокая газопроницаемость пористой подложки, близкие КТР пленки и подложки, отсутствие химических взаимодействий на границе пленка / подложка, высокая скорость реакции обмена на низкокислородной границе смешанного проводника и подложки.

Ключевую роль в создании мембраны играет технология осаждения тонких пленок из газовой фазы с использованием летучих металл-органических соединений (МОВСД). Так, например, в условиях осаждения $T_{осажд} = 500-750^\circ\text{C}$, $P = 2-10$ мбар, $p(O_2) = 1-5$ мбар, $\tau = 0.5-2$ часа удастся получить пленку перспективного смешанного проводника в системе Ba-Sr-Co-Fe-O: $[2\text{Sr}(\text{thd})_2] \cdot \text{Hthd} + \text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot 2\text{Phen} + \text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{Co}(\text{thd})_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x} + \text{CO}/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Для этого пары предварительно синтезированных металл-органических соединений, в том числе смешанно-лигандных комплексов, или

их аддуктов с растворителями смешивают с инертным газом — носителем, содержащим необходимое количество кислорода (окислителя). При нагревании паров в районе расположения подложки происходит разложение смеси с образованием тонкого оксидного слоя продукта.



Структура типичного металл-органического соединения

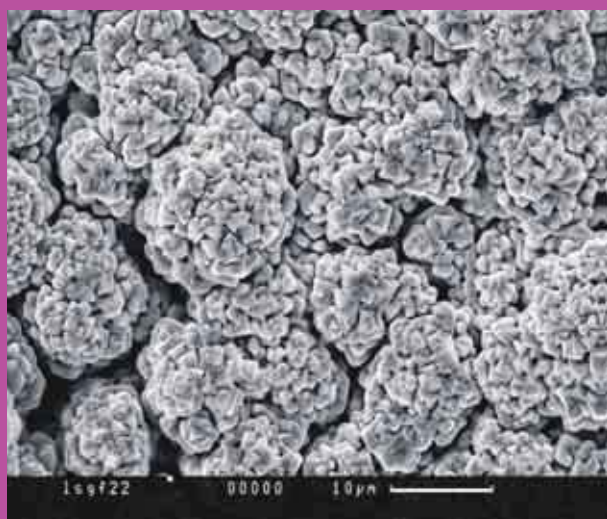
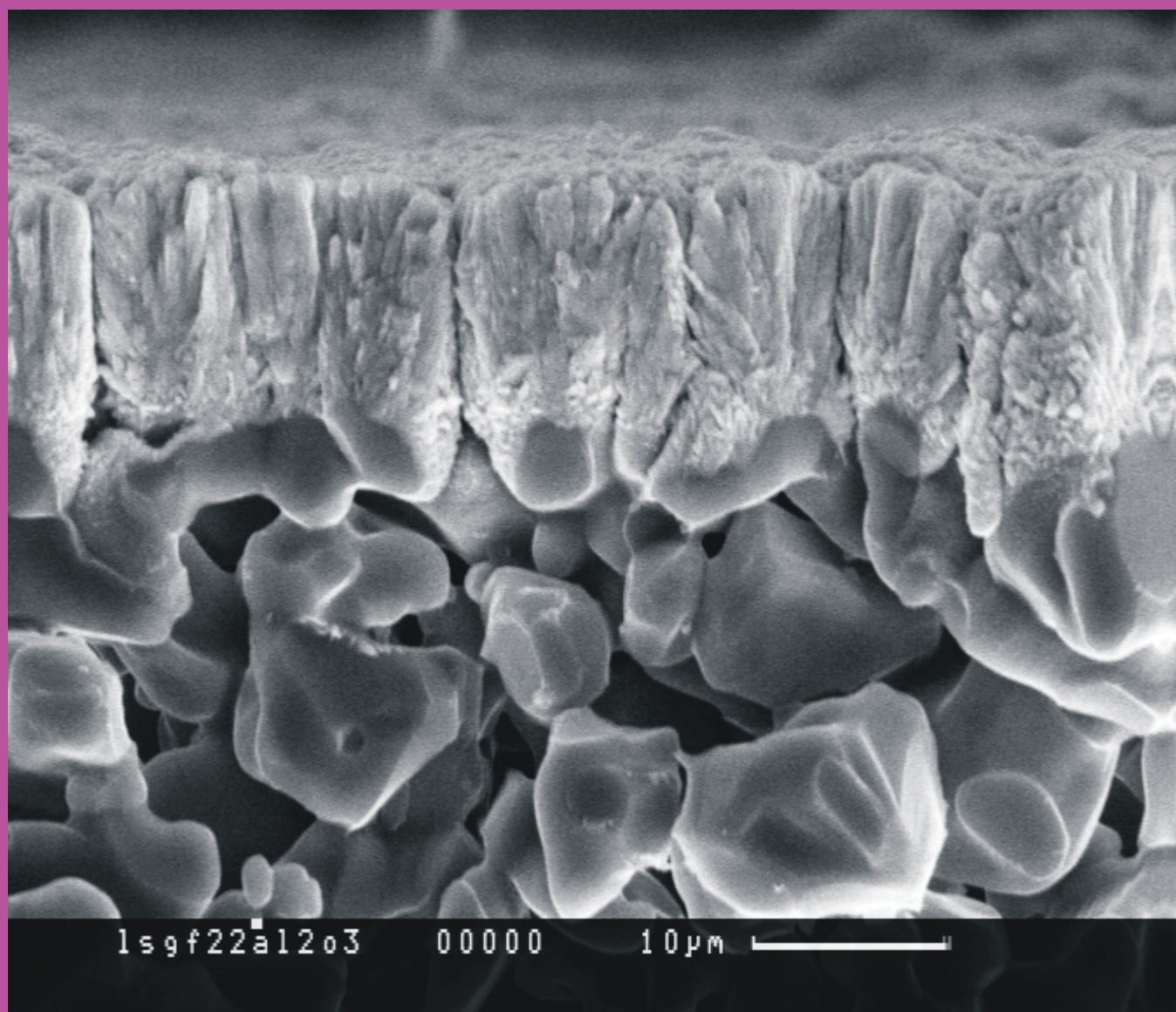


Типичная схема установки для получения тонких пленок методом МОВСД.

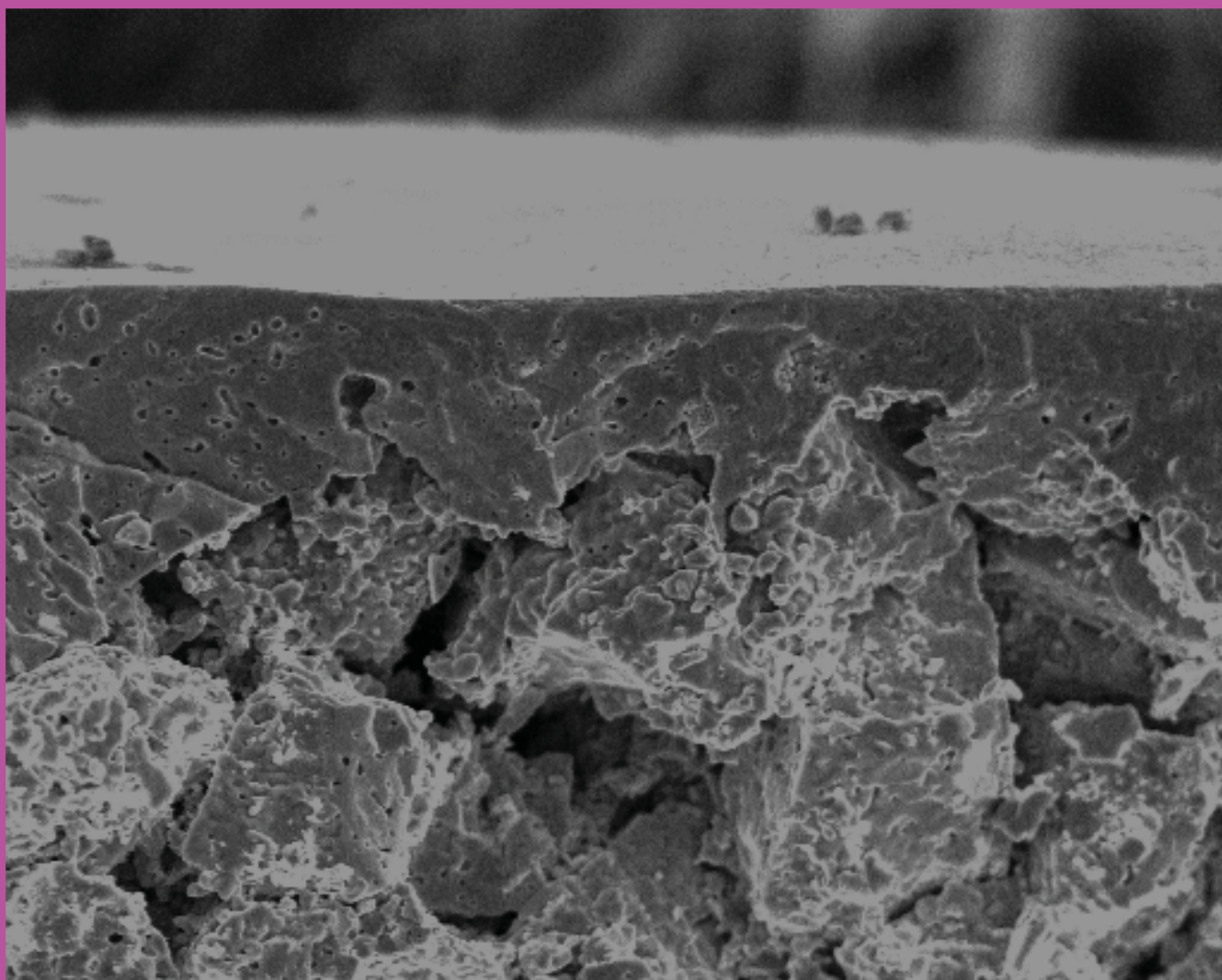
Альтернативным способом получения асимметричной мембраны является уплотнение пористой оксидной трубки, полученной шликерным литьем, за счет обработки поверхности лазерным пучком.

Проф., д.х.н. А.Р.Кауль,
д.х.н. О.Ю.Горбенко,
асп. Г.А.Досовицкий,
к.х.н. Р.Ю.Мутдинов,
асп. А.В.Бледнов,
к.х.н. М.А.Новожилов,
лаб. химии координационных соединений

«Волшебный фильтр». Строение асимметрической мембраны на микроуровне на примере осаждения $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Fe})\text{O}_3$ методом MOCVD, поперечное сечение мембраны. Видна пористая керамическая подложка (внизу) и колончатая микроструктура пленки (верхний слой). (сканирующая электронная микроскопия).

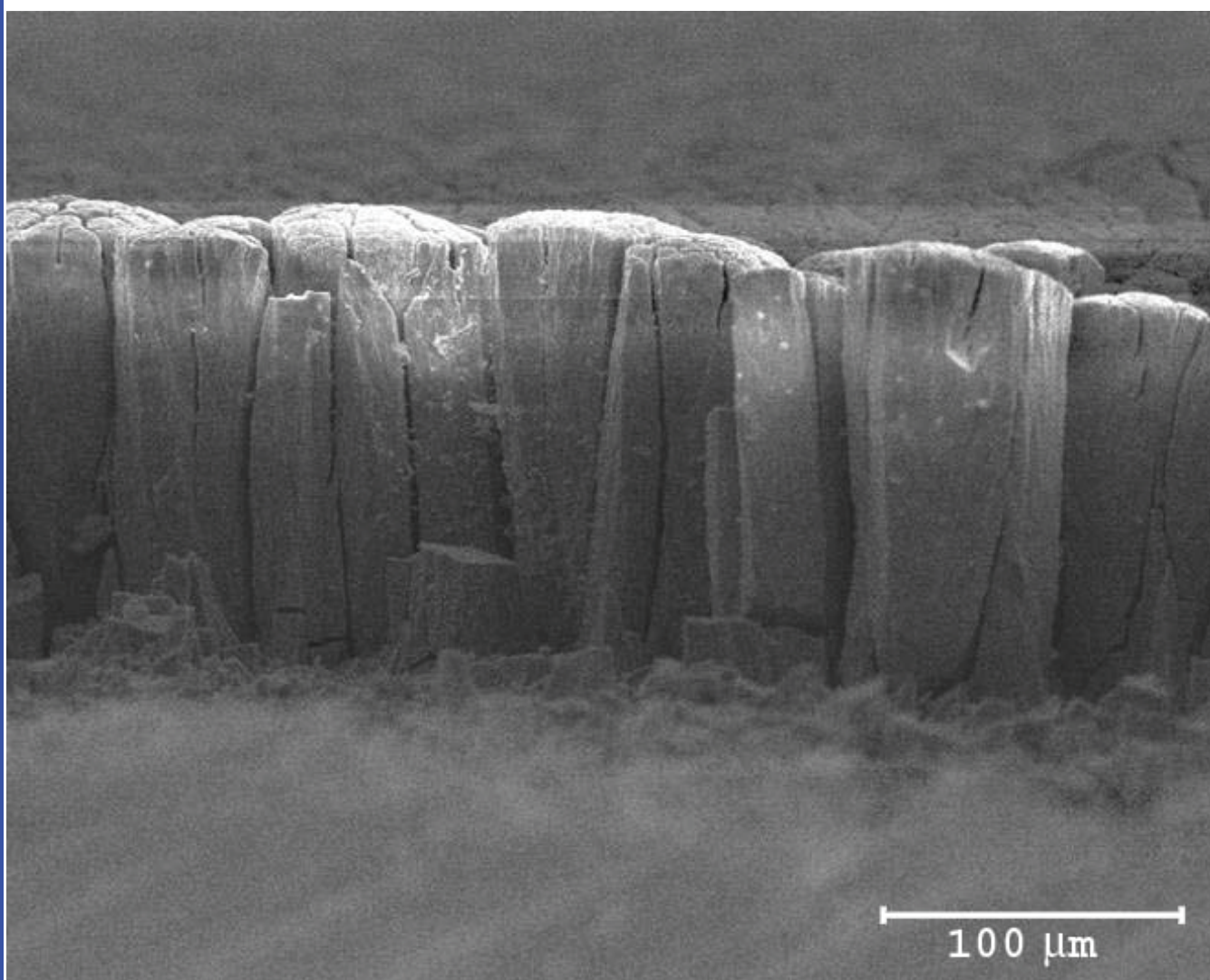
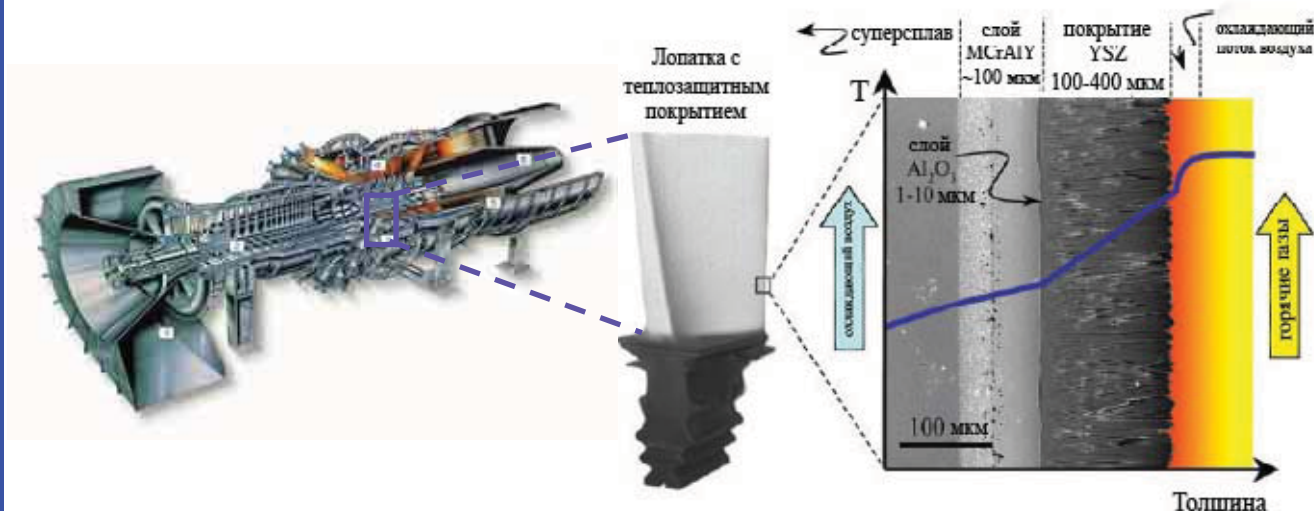


Вид сверху



Альтернативная технология — тонкостенную керамическую трубку («папиросная бумага»), полученную шликерным литьем и магнитно-импульсным прессованием с последующей термообработкой (слева) подвергают поверхностному плавлению и кристаллизации пучком лазера для получения химически и физически совместимого с материалом трубки поверхностного слоя — газоплотной пленки (верхняя фотография).

Использование технологии MOCVD для создания теплозащитных (барьерных) покрытий на лопатках турбин турбореактивных двигателей.



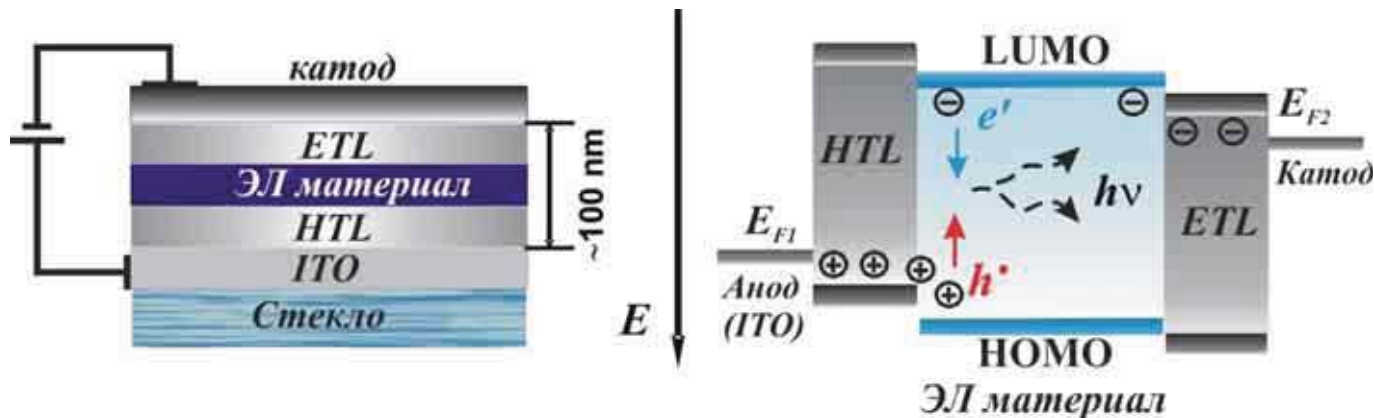
Поперечный срез образца из никелевого суперсплава с теплозащитным покрытием ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . На изображении видна колончатая микроморфология покрытия, обеспечивающая его высокие эксплуатационные характеристики.

Координационные соединения – материалы для создания органических электролюминесцентных устройств (OLED)

Развитие и усовершенствование современных осветительных устройств связано с созданием новых, современных материалов и технологий. В последние годы заметный прогресс был достигнут в области органических тонкопленочных свето-эмиссионных диодов (Organic Light Emitting

Diode, OLED), поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с уже использующимися дисплеями на основе электронно-лучевых трубок (Cathode Ray Tube, CRT) и жидких кристаллов (Liquid Crystal Display, LCD).

OLED представляет собой “сэндвичевую структуру” толщиной ~100 нм и обычно состоит, помимо электродов, из слоев материалов с электронной (Electron Transport Layer, ETL), дырочной (Hole Transport Layer, HTL) проводимостью и электролюминесцентного (ЭЛ) материала.



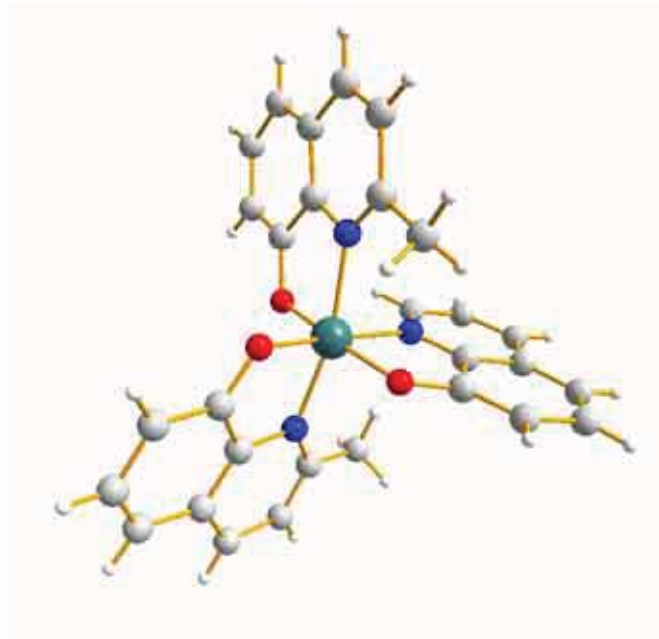
Структура OLED

Свечение OLED возникает при пропускании электрического тока сквозь структуру устройства (электролюминесценция). Транспорт электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ материала, которая аналогична зоне проводимости (E_c) в полупроводниковых материалах; транспорт дырок – через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO), сходную с валентной зоной (E_v) в полупроводниках. Эффективность транспорта электронов и дырок определяется подвижностью обоих зарядовых потоков в слое ЭЛ материала, которая, в свою очередь, оказывает влияние на квантовую эффективность OLED. Достаточно часто оказывается трудным подобрать материалы электродов с работами выхода, соответствующим значениям HOMO и LUMO ЭЛ материала, что не позволяет получить OLED с высокой квантовой эффективностью люминесценции и временем жизни. У большинства же подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок, что приводит к дисбалансу электронного и дырочного токов, и, как следствие, квантовая эффективность OLED оказывается низкой. Для устранения проблем, возникающих при создании однослойных OLED, структура устройства может быть дополнена введением ETL и HTL.

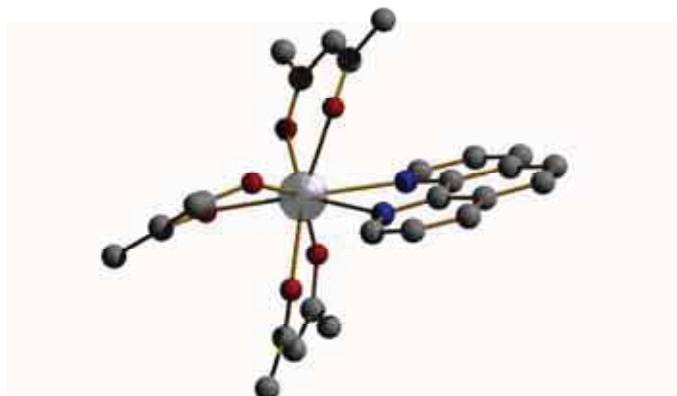
Преимущество использования мониторов на основе технологии OLED по сравнению с

мониторами, используемыми в настоящее время, состоит в том, что они обладают высокой яркостью (>100000 Кд/м²), контрастностью (1:1000), имеют широкий угол обзора ($>170^\circ$), высокую эффективность электролюминесценции (>22 Лм/В), низкое рабочее напряжение (≤ 5 В), малое время отклика (≤ 1 мсек), кроме того, такие мониторы стабильно работают в широком интервале температур ($-20 \div 100^\circ\text{C}$), тонкие, легкие, прочные и удобные. Усовершенствованию технических характеристик OLED способствует не только модернизация технологий их создания, но и использование новых ЭЛ молекулярных материалов, проявляющих высокую эффективность люминесценции, термическую и химическую стабильность. Явление электролюминесценции описано для соединений различных классов. Для органических материалов ЭЛ известна с 1962 года, когда она впервые была продемонстрирована в работе М. Pope на кристаллах антрацена. Однако настоящий “бум” в области создания OLED на основе органических соединений начался в 1987 году с момента создания С.В. Tang и С.А. VanSlyke многослойного устройства на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином (AlQ_3). Яркость этого устройства составляла 1000 Кд/м² при величине приложенного напряжения – 10 В, а квантовая эффективность – 1% фотон/электрон (т. е. происходит испускание одного фотона в результате инжекции 100 электронов).

В настоящее время металл-органические координационные соединения (КС) можно считать одним из наиболее перспективных классов соединений, которые могут быть использованы как ЭЛ материалы в структуре OLED.



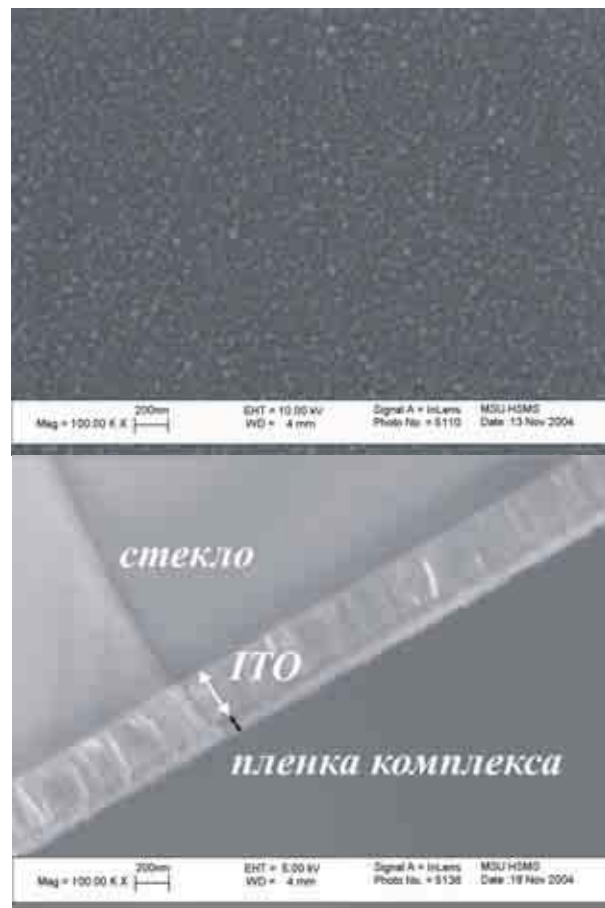
AlQ_3



$\text{Tb}(\text{acac})_3\text{Phen}$

Примеры кристаллических структур КС – ЭЛ материалов

Для получения тонких пленок материалов слоев, входящих в структуру OLED, используют методы осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) в случае летучих соединений, или центрифугирования раствора комплекса на подложку для нелетучих соединений. Одной из важных характеристик OLED является время жизни, которое зависит от рабочего напряжения и качества покрытия материалов слоев, входящих в структуру устройства. К качеству поверхности тонкопленочных материалов предъявляют следующие требования: сплошность, отсутствие кристаллических включений и гладкость.



Пленка ЭЛ материала. Микрофотография пленки разнолигандного комплекса тербия – $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{ТОРО})_2$ (HSal – салициловая кислота, ТОРО – три(н-октил)фосфиноксид), полученной методом центрифугирования на подложке стекло/ITO, толщина пленки ~70 нм, источник зеленого света.

асп. ФНМ МГУ О.В. Котова,
асп. Химфака МГУ С.В. Елисеева,
д.х.н. Н.П. Кузьмина,
лаборатория химии
координационных соединений
(Химический факультет МГУ)

Литература

S.Eliseeva, O.Kotova, O.Mirzov, K.Anikin, L.Lepnev, E.Perevedentseva, A.Vitukhnovsky, N.Kuzmina, Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // Synthetic Metals. 2004. V. 141. № 3. p. 225-230.

Н.П.Кузьмина, С.В.Елисеева Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. с. 80-96.